

PHOTOSENSITIVE MIXTURE

Publication number: JP3160013 (A)

Publication date: 1991-07-10

Inventor(s): MATSUKUSU FUNJIKERU; MANFURETSUDO HOFUMAN;
ADORIAN SHIYUUSESU; POORU BERUNHARUDO;
BERUNDO KURINGERUTO; RORUFU BUIESENDANGERU +

Applicant(s): CIBA GEIGY AG +

Classification:

- international: C08F290/00; C08F299/00; G03F7/027; C08F290/00;
C08F299/00; G03F7/027; (IPC1-7): C08F299/00; G03F7/027
- European: G03F7/027

Application number: JP19900290580 19901026

Priority number(s): CH19900000966 19900323; CH19890003902 19891027

Also published as:

JP3243565 (B2)
EP0425441 (A2)
EP0425441 (A3)
EP0425441 (B1)
KR0163588 (B1)

more >>

Abstract not available for JP 3160013 (A)

Abstract of corresponding document: EP 0425441 (A2)

Liquid mixtures containing a) 5-25% by weight of a monomeric aliphatic or cycloaliphatic di(meth)acrylate having a molecular weight (MW) of not more than 800, b) 0-15% by weight of a monomeric poly(meth)acrylate having a functionality of not less than 3 and an MW of not more than 600, c) 0-20% by weight of a mono(meth)acrylate or a mono-N-vinyl compound having an MW of not more than 500, d) 20-60% by weight of a urethane (meth)acrylate having a functionality of 2 to 4 and an MW of 500 to 10000, e) 10-50% by weight of a monomeric or oligomeric di(meth)acrylate based on bisphenol A or bisphenol F, f) 0.1-10% by weight of a photoinitiator and g) 0-5% by weight of standard additives, the proportion of the components a) to g) totalling 100% by weight, are photosensitive mixtures which can be polymerised by means of actinic irradiation and are suitable, preferably, for producing three-dimensional products by means of the stereolithographic process.

Data supplied from the *espacenet* database — Worldwide

⑫ 公開特許公報(A) 平3-160013

⑤Int. Cl. ⁵

C 08 F 299/00

G 03 F 7/027

識別記号

MRW

MR V

5 0 1

庁内整理番号

7445-4 J

7445-4 J

7144-2H※

④③公開 平成3年(1991)7月10日

審査請求 未請求 請求項の数 11 (全11頁)

⑤発明の名称 感光性混合物

②特 願 平2-290580

②出 願 平 2 (1990)10月26日

優先権主張 ③②1989年10月27日③③スイス(CH)③④3902/89-2

⑦発明者 マックス フンジケル スイス国 3186 デュディンゲン シヤセラルストラ
セ 8

⑦発明者 マンフレッド ホフマ スイス国 1723 マルリー，ルート ベル エア 38
ン

⑦発 明 者 アドリアン シューセ スイス国 1734 テントリンゲン, ウフ エム ベルク
ス (番地表示なし)

⑦出 願 人 チバーガイギー アク スイス国 バーゼル市 クリベツクストラーセ 141
チエンゲゼルシヤフト

⑦④代 理 人 弁 理 士 尊 優 美 外 2 名
最終頁に続く

明細書

1. 発明の名称

发光性混合物

2. 特許請求の範囲

(II)a) 800 より多くない分子量(MW)を持つ単量体の

脂肪族また脂環式ジ（メタ）アクリレートを
5-25重量%

b) 少なくとも3の官能価および600より多くないMWを持つ単量体のポリ(メタ)アクリレート0-15重量%

c) 500 より多くない MW を持つモノ (メタ) アクリレートまたはモノ-N-ビニル化合物を 0-20 重量%

d) 2 ないし 4 の官能価および 500 ないし 10,000 の MW を持つウレタン (メタ) アクリレート
を 20-60 重量%

e) ビスフェノールAまたはビスフェノールFに
基づいた単量体またはオリゴマーのジ(メ
タ)アクレリレートを10-50 重量%

g) 慣用の添加剤を0.5重量%を含有し、該a)ないしg)成分の合計の割合が100重量部である
液状感光性混合物。

(2)a) 単量体の脂肪族また脂環式ジ(メタ)アクリレート
 レートを5-15重量%

b) 単量体のポリ（メタ）アクリレートを5-10重量%

c)モノ（メタ）アクリレートを1-15重量%

d) ウレタン (メタ) アクリレートを 30-50 重量%

e) ビスフェノール A または ビスフェノール F に
基ついたジ (メタ) アクリレート を 30-50 重
量 %

1) 光開始剤を0.5-7 重量%、そして

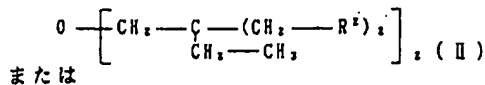
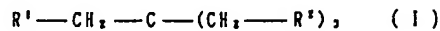
g) 添加剤を0.01-3重量%を含む請求項(i)記載の混合物。

(3)成分(a)のMWが200-500であり、成分(b)のMWが250-500であり、成分(c)のMWが50-300であり、成分(d)のMWが500-7000であり

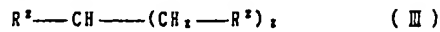
項(I)記載の混合物。

(4)成分(a)として脂肪族ジ(メタ)アクリレートを含む請求項(I)記載の混合物。

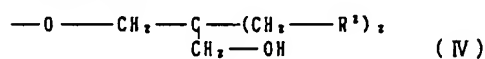
(5)成分(b)として、次式 I、II または III :



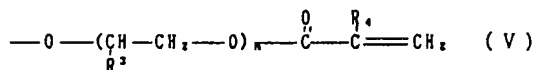
または



(R^1 は水素原子、メチル基、ヒドロキシル基、または次式 IV :



を表わし、そして R^2 は次式 V :



(n が0または1ないし3の数を表わし、 R^2 および R^4 はそれぞれ互いに独立して水素原子またはメチル基を表わす)を表わす)で表わされるトリ-、テトラ-またはペンタ-アクリレート、またはトリ-、テトラ-またはペン

いで液状感光性混合物の新しい層を固化層の上に形成し、これを全表面、または予め決定されたパターンのいずれかで照射し、

そして、塗装および照射を繰り返すことによって互いに接着した幾つかの固化層からなる三次元物品を得ることからなる立体リトグラフ法による請求項(I)記載の液状感光性混合物から三次元物を製造する方法。

00 使用される照射源がレーザービーム、好ましくはコンピュータ制御されたレーザービームである請求項00記載の方法。

3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は液状感光性混合物、化学線照射による混合物の重合方法、液状混合物からの三次元物の製造方法、および光重合層、特に幾つかの光重合層から作られた三次元物の製造のための該混合物の使用法に関する。

(従来の技術、発明が解決しようとする課題)

ターメタクリレートを含む請求項(I)記載の混合物。

(6)成分(b)として、 R_1 はメチル基または式IVを表わし、 R_2 は n が0である式Vを表わす式Iの化合物を含む請求項(5)記載の混合物。

(7)成分(c)として、エポキシ化されたビスフェノールAまたはエポキシ化されたビスフェノールFのジ(メタ)アクリレートを含む請求項(I)記載の混合物。

(8)光開始剤として、 α -ヒドロキシフェニルケトン、ベンジルジメチルケタール、または2,4,6-トリメチルベンゾイルジフェニルホスフィンオキシドを含む請求項(I)記載の混合物。

(9)特に互いに接着している幾つかの固化層から作られた三次元物の形態に於ける光重合層の製造のための請求項(I)記載の混合物の使用法。

00 液状感光性混合物の層の表面を全表面であるか、または予め決定されたパターンのいずれかでUV/VIS光源の手段により照射し、それにより、層を照射された領域内で望む層厚に固化し、次

または樹脂混合物は種々の方法、例えばコーティング剤、接着剤またはフォトレジストとして使用できる。原則として、液状樹脂または樹脂系は一般に、米国特許第4,575,330号に記載の立体リトグラフ法による三次元物品の製造にも適当であるべきだが、幾つかの樹脂はあまりにも粘稠であることを明らかであり、一方、他の樹脂は代わりに感光性が不十分であり、または硬化のとき、過剰の収縮を受けやすい。

光硬化樹脂からなる成成品または物品の強度特性もしばしば、望まれるものを残す。

知られているように、複雑な三次元物は液状感光性樹脂から立体リトグラフ法によって製造される。このタイプの物品は、層状に組み立てられる。そして、樹脂の各新しい硬化しうる層はUV/VIS光による予備硬化によって先行する予め硬化した層にしっかり付着される。三次元物品の全形成工程は、公知のようにコンピュータ制御法によって行われる。

脂系を開発しようとする試みが沢山ある。

Rev.Sci.Instrum.52(11)p.1170-1173(1981年)、
H.Kodama 著に於いて、不飽和ポリエステル、ア
クリル酸エステル、スチレン、重合促進剤およ
び感光剤からなる液状、光硬化性樹脂混合物で
ある商標名"Tevista"を開示している。

立体リトグラフ法のため、この樹脂系は光感光
性が不十分であり、そしてレーザービームによる
硬化前の物品のいわゆる生強度が比較的低いと
いう欠点を持つ。

立体リトグラフ法は米国特許第4,575,330号に
より詳細に記載されている。該米国特許では、
使用される液状樹脂は"Potting Compound 363"
の記述で定義された変成アクリレートである。
このタイプの樹脂混合物は米国特許

第4,100,141号に開示されている。それらも、
光感光性が不十分であり、そして立体リトグラ
フ法による三次元物品の製造に長時間を要する
という欠点を持つ。

そのため、立体リトグラフ法で使用されるべき

蒸気またはキセノンアークランプによって硬化
される。低い生強度を持つ物品はそれ自身の重
さにより変形するか、または硬化中弛んだり、
沈下したりするので、そのため、成分の生強度
は重要なパラメータである。

立体リトグラフ法で使用される樹脂系に対する
他の要求は、液体状態からレーザー硬化状態への
転移において容量の減少をできるだけ少なくす
ることである。立体リトグラフの技術で、いわ
ゆる"カール因子(curl factor)"は収縮によ
り引き起こされた変形の加工-規定尺度として
引用される。カール因子1は収縮により引き起
こされる変形が生じなかったことを示す。実際、
約4までのカール因子が測定されるが、カール
因子1-1.5の樹脂のみが立体リトグラフ法に適
当である。

互いに相違する幾つかのモノ(メタ)アクリ
レート及びジ(メタ)アクリレートからなり、
さらにウレタン(メタ)アクリレート及びビス

樹脂に対する正確な要求を定めておく必要があ
ることが理解できる。例えば、樹脂はそれを加
工する装置に対して適当な粘度を持たなければ
ならない。樹脂系の感光性は、成分が固化に関
係した工程に於いて、使用される放射エネルギー
と液状感光性樹脂混合物中に到達する浸透
の深さの割合が適当な限度内であるように、構
成されるべきである。このことは立体リトグラ
フ法に適する樹脂または樹脂混合物の場合、最
も大きい可能な硬化の深さは小さい放射エネル
ギー手段と高い重合の程度と良好な生強度が同
時に伴うことによって、得られるべきである
ということの意味する。

立体リトグラフ法で使用されるような薄層の相
次ぐ重合の工程に於いては、通常、これらの層
のいずれもが完全に硬化されない。不完全な硬
化物は生製品として記載され、そしてこの生製
品の弾性係数および引張り強度も生強度として
記載される。

一般に生製品は次いでUV/VIS光、例えば、水銀

た単量体またはオリゴマー(メタ)アクリ
レートを含む液状樹脂混合物が、立体リトグラ
フ法に使用することができ、そして、レーザ
ビームによる予備硬化の工程に於いて高い生強
度および低いカール因子によって特徴づけられ
る生製品を製造することができるということが
見出された。

完全な硬化によって得られた物品は良好な機械
特性を持ち、硬質-弾性体であり、そのため表
面の研磨のような物品の後処理、例えば差し込
み型のコネクタのような特定物品の組み込み、
または機械による他の加工でさえも可能である。
(課題を解決するための手段)

従って、本発明は、

- a) 800 より多くない分子量(MW)を持つ単量体の
脂肪族または脂環式ジ(メタ)アクリレートを
5-25重量%
- b) 少なくとも3の官能価および600 より多くな
いMWを持つ単量体のポリ(メタ)アクリ

c) 500 より多くない MW を持つモノ (メタ) アクリレートまたはモノ-N-ビニル化合物を 0-20 重量%

d) 2 ないし 4 の官能価および 500 ないし 10,000 の MW を持つウレタン (メタ) アクリレートを 20-60 重量%

e) ビスフェノール A または ビスフェノール F に基づいた単量体またはオリゴマーのジ (メタ) アクリレートを 10-50 重量%

f) 光開始剤を 0.1-10 重量%、そして

g) 慣用の添加剤を 0-5 重量% 含有し、該 a) ないし g) 成分の合計の割合が 100 重量部である液状感光性混合物に関する。

本発明の混合物は好ましくは、

a) 単量体の脂肪族または脂環式ジ (メタ) アクリレートを 5-15 重量%

b) 単量体のポリ (メタ) アクリレートを 5-10 重量%

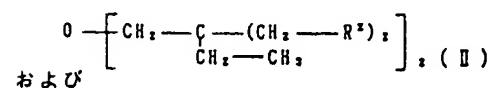
c) モノ (メタ) アクリレートを 1-15 重量%

d) ウレタン (メタ) アクリレートを 30-50 重

成分 (a) の化合物として脂肪族ジ (メタ) アクリレート、特に 200 ないし 500 の MW を持つ脂肪族ジ (メタ) アクリレートを使用するのが好ましい。

成分 (b) の適当な化合物の例は

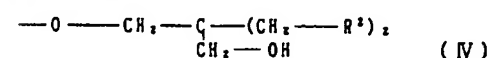
次式 I、II および III:



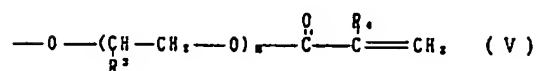
および



(R^1 は水素原子、メチル基、ヒドロキシ基、または次式 IV:



を表わし、そして R^2 は次式 V:



(n が 0 または 1 ないし 3 の数を表わし、

R^2 および R^3 はそれぞれ互いに独立して水素原子またはメチル基を表わす) を表わす。

量%

e) ビスフェノール A または ビスフェノール F に基づいたジ (メタ) アクリレートを 30-50 重量%

f) 光開始剤を 0.5-7 重量%、そして

g) 添加剤を 0.01-3 重量% を含む。

成分 (a) の適当な化合物の例は、1,3-ブチレングリコール、1,4-ブタンジオール、ネオペンチルグリコール、1,6-ヘキサジオール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、テトラエチレングリコール、ポリエチレングリコール 400、ポリエチレングリコール 600、トリプロピレングリコール、エトキシレート化またはプロポキシレート化ネオペンチルグリコール、1,4-ジヒドロキシメチルシクロヘキサン、2,2-ビス-(4-ヒドロキシシクロヘキシル)-プロパンまたはビス-(4-ヒドロキシシクロヘキシル)-メタンのような脂肪族または脂環式ジオールのジアクリレートおよびジメタクリレートエステルである。

わされるトリ-、テトラ-及びペンターアクリレート、またはトリ-、テトラ-及びペンターメタクリレートである。

特に好ましい式 I ないし III の化合物は、 R^1 がメチル基または式 IV で表わされる基を表わし、 R^2 は n が 0 である式 V で表わされる基を表す式 I の化合物である。

以下に使用されうる成分 (b) の化合物の例を示す。

1,1,1-トリメチロールプロパントリアクリレートまたはメタクリレート、エトキシレート化 1,1,1-トリメチロールプロパントリアクリレートまたはトリメタクリレート、ペンタエリスリトールテトラアクリレート、モノヒドロキシペンタエリスリトールトリアクリレートまたはメタクリレート、又はモノヒドロキシジペンタエリスリトールまたはメタクリレート。

このタイプの化合物は公知であり、幾つかは市販品として、例えば SARTOMER 社の商標名 SR-295、

SR-454として得ることができる。特に成分(b)の化合物は250 ないし500 のMWを持つ。

以下の化合物は本発明の混合物中、成分(c)の化合物の例である：アリルアクリレート、アリルメタクリレート、

メチル、エチル、n-プロピル、n-ブチル、イソブチル、n-ヘキシル、2-エチルヘキシル、n-オクチル、n-デシル及びn-ドデシル アクリレート、

メチル、エチル、n-プロピル、n-ブチル、イソブチル、n-ヘキシル、2-エチルヘキシル、n-オクチル、n-デシル及びn-ドデシル メタクリレート、

2-ヒドロキシエチル、2-ヒドロキシプロピル及び3-ヒドロキシプロピル アクリレート、

2-ヒドロキシエチル、2-ヒドロキシプロピル及び3-ヒドロキシプロピル メタクリレート、

2-メトキシエチル、2-エトキシエチル、2-エトキシプロピル及び3-エトキシプロピル アクリレート、

適当な方法は例えば、欧州特許第114,982 号および第133,908 号で開示される。そのようなアクリレートの分子量は一般に400 ないし10,000、好ましくは500 ないし7000の範囲内である。ウレタンアクリレートも市販品で入手でき、例えばUCB 社からEBECRYL[®]の商品名で、Morton

Thiokol社からUvithane[®]の商品名で、SARTOMER社からSR9504, SR9600, SR6310, SR9620, SR9630, SR9640 及びSR9650の商品名で提供される。

ウレタンアクリレートとして500-7000のMWを持ち、脂肪族出発物質から製造されたものを使用するのが好ましい。

成分(e)として使用されるビスフェノールAおよびビスフェノールFに基づいたジアクリレートはビスフェノールAジアクリレートおよびジメタクリレート、及びビスフェノールFジアクリレートおよびジメタクリレート、及びアルコキシレート化、好ましくはエトキシレート化またはプロポキシレート化されたジアクリ

テトラヒドロフルフリル メタクリレート、

2-(2-エトキシエトキシ)-エチル アクリレート、シクロヘキシルメタクリレート、

2-フェノキシエチル アクリレート、グリシジルアクリレートおよびイソデシルアクリレート及びモノ-N-ビニル化合物として、N-ビニルピロリドンまたはN-ビニルカプロラクタム。

このタイプの製品も公知であり、幾つかは市販品で、例えばSARTOMER社から入手できる。

成分(c)の化合物は好ましくは50-300のMWを持つ。

本発明の混合物中、成分(d)として使用されるウレタンアクリレートは当業者に公知であり、そして公知の方法、例えばヒドロキシ末端ポリウレタンとアクリル酸またはメタクリル酸を反応させ相当するウレタンアクリレートを得ることによるか、またはイソシアネート末端プレポリマーとヒドロキシアルキルアクリレートまたはメタクリレートを反応させウレタンアクリレートを得ることによって製造される。

レートおよびジメタクリレート ビスフェノールAまたはFである。

ビスフェノールAまたはビスフェノールFジグリシジルエーテルと(メタ)アクリル酸を反応させることにより得られるアクリレートも適当である。

このタイプの単量体またはオリゴマーのジ(メタ)アクリレートも公知であり、幾つかは市販品で、例えばSARTOMER社からエトキシレート化ビスフェノールAが商品名SR-348で、及びエトキシレート化ビスフェノールAジアクリレートが商品名SR-349で入手できる。

成分(e)としてビスフェノールAまたはF、及びエトキシレート化ビスフェノールAまたはエトキシレート化ビスフェノールFのジ(メタ)アクリレートをすることが好ましい。

特に、成分(e)の化合物は300-1000のMWを持つ。

適当に照射されたとき、遊離基が形成されるどんなタイプの光促進剤も本発明の混合物中の成

分Fとして使用できる。公知の光促進剤の代表的化合物はベンゾイン、ベンゾインエーテル、例えばベンゾイン、ベンゾインメチルエーテル、ベンゾインエチルエーテル、及びベンゾインイソプロピルエーテル、ベンゾインフェニルエーテル及びベンゾインアセテート、

アセトフェノン、例えばアセトフェノン、2,2-ジメトキシアセトフェノン、及び1,1-ジクロロアセトフェノン、ベンジル、

ベンジルケタール、例えばベンジルジメチルケタール、及びベンジルジエチルケタール、

アントラキノ、例えば2-メチルアントラキノ、2-エチルアントラキノ、2-第三ブチルアントラキノ、1-クロロアントラキノ及び2-アミルアントラキノ、トリフェニルホスフィン、

ベンゾイルホスフィン オキシド、例えば2,4,6-トリメチルベンゾイルジフェニルホスフィンオキシド (Luzirin TP0)、

ベンゾフェノン、例えばベンゾフェノン、及び

使用される光開始剤(f)の他の類は、ベンジルケタール、例えばベンジルジメチルケタールである。特に、 α -ヒドロキシフェニルケトン、ベンジルジメチルケタールまたは2,4,6-トリメチルベンゾイルジフェニルホスフィンオキシドが光開始剤として使用される。

適当な光促進剤(f)の他の群は、化学線を吸収し、そしてアクリレート(a)ないし(e)またはモノ-N-ビニル化合物(c)の重合を開始させる遊離基を生成することができるイオン性染料-対イオン化合物によって構成される。

イオン性染料-対イオン化合物を含む本発明の混合物は、400-700nmの可調波長域内で可視光で適切に変化する方法により硬化されうる。イオン性染料-対イオン化合物および、それらの作用モードは、例えばEP-A-0,223,587及び米国特許第4,751,102号、第4,772,530号及び第4,772,541号で公知である。

記載される適当なイオン性染料-対イオン化合物

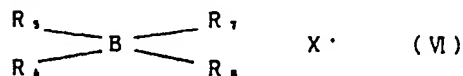
4,4'-ビス-(N,N'-ジメチルアミノ)-ベンゾフェノン、チオキソアントン及びキサントン、アクリジン誘導体、フェネジン誘導体、キノキサリン誘導体、又は1-フェニル-1,2-プロパンジオン2-0-ベンゾイルオキシム、1-アミノフェニルケトン、又は

1-ヒドロキシフェニルケトン、例えば1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン、フェニル1-ヒドロキシイソプロピルケトンおよび4-イソプロピルフェニル1-ヒドロキシイソプロピルケトン、公知の化合物からなるすべてである。

照射源としてHeCdレーザと組み合わせて一般に使用される特に適当な光開始剤はアセトフェノン、例えば2,2-ジアルコキシベンゾフェノン、及び α -ヒドロキシフェニルケトン、例えば1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトンまたは2-ヒドロキシイソプロピルフェニルケトン (= 2-ヒドロキシ-2,2-ジメチルアセトフェノン) である。

アルゴンイオンレーザが使用されるとき、通常

錯体、陰イオン染料-ビリリウムイオン錯体、及び特に、次式VI:



(X⁺は陽イオン染料を表わし、

R₁、R₂、R₃及びR₄はそれぞれ互いに独立してアルキル基、アリール基、アルカール基、アリル基、アルアルキル基、アルケニル基、又はアルキニル基、脂環式基、または飽和若しくは不飽和ヘテロ環基を表わす)で表わされる陽イオン染料-ホウ酸塩陰イオン化合物である。

知られているように光促進剤は有効量に於いて、すなわち、混合物の全量に基づいて約0.1ないし約10重量%の量に於いて添加される。

本発明の混合物を、レーザ照射を一般に使用する立体リトグラフ法に使用するとき、混合物の吸収度は標準レーザ速度での硬化深さが約0.1ないし2.5mmであるように光促進剤のタイプおよび濃度によって調整することが必要である。

本発明の混合物は、種々の用途の材料組成の照射

に関して、種々の放射性感受性を持つ種々の光促進剤をも含むことができる。

これは例えば、種々の波長の放射線を照射するUV/VIS光源のより良い利用を達成する。

この場合、均一の光吸収が使用される放射線のケースに於いて生じるような濃度に於いて、種々の光促進剤が選ばれ、そして使用されるのであれば有利である。

必要ならば、安定剤、例えば、紫外線安定剤、重合抑制剤、離型剤、水和剤、粘度調整剤、感光剤、沈澱防止剤、界面活性剤、染料、色素または充填剤のような慣用の添加剤は本発明の混合物に添加できる。

本発明の混合物は公知の方法、例えば、光の不存在下、適当ならば少し高めた温度で個々の成分を予め混合し、引き続き、これらの予備混合物を混合することによるか、又は攪拌容器のような慣用の装置によって全成分を混合することにより製造できる。

本発明の感光性混合物は化学線の照射によって、

本発明の混合物は30℃で約300 ないし約10,000 mPa.s、好ましくは500 ないし5000mPa.s、特に500 ないし2500mPa.s の粘度を持つ液体である。驚くことに、本発明の混合物は、立体リトグラフ法の場合に特に重要なレーザ照射によって予備硬化させた後、高い感光性、低いカール因子および高い生強度を持つ。

完全な硬化の後、本発明の混合物から製造された成形品は適切な弾性において高い強度を持ち、そのため、硬質-弾性体である。

本発明はまた、立体リトグラフ法によって本発明の液状混合物から三次元物品の製造する方法に関するものであり、該方法は本発明の液状混合物の層表面が全表面または予め決定されたパターンのどちらかでUV/VIS光によって照射され、それにより層は照射された領域に於いて望ましい層厚で固化し、次いで、本発明の混合物の新しい層が固化層上に形成され、そしてこれも全表面または予め決定されたパターンのいずれかで照射され、そして塗装および照射を繰り返す

例えば電子またはX線ビームまたは紫外線または可視光によって、すなわち、280 ないし650nm の波長範囲内の照射によって重合される。

HeCd、アルゴンイオンまたは窒素イオン、及び金属蒸気からのレーザ照射、または多重同波数のNdYAG レーザが特に適当である。

適当な光促進剤が選ばれなければならない、それは適当ならば選ばれた光源それぞれに敏感でなければならないことは、当業者に公知である。重合されるべき組成物への放射線の浸透の深さおよび作用の速度は、吸収係数と光促進剤の濃度に直接相関するということが見出された。

立体リトグラフ法では、形成される遊離基の最大数を誘発し、そして重合される組成物中に放射線が最も深く浸透することができる光促進剤を使用することが好ましい。

本発明はまた、本発明の混合物をそれに対して化学線を照射することにより重合する方法に関する。

ことにより互いに接着した幾つかの固化層からなる三次元物品を得ることからなる。

この方法に於いて照射源として好ましくはコンピュータ制御されたレーザビームを使用するのが好ましい。

本発明の混合物がコーティング剤として使用されるとき、木材、紙、金属、セラミックスまたはその他の表面上に透明および硬質塗膜を得る。塗膜の厚さはかなり変化させることができ、約1 μm ないし約1 mmである。印刷回路または印刷板の浮き彫り像は混合物を、例えば適当な波長のコンピュータ制御されたレーザビームの手段によって、またはフォトマスクおよび相当する光源に使用して照射することにより、本発明の混合物から直接製造できる。

本発明の混合物を光重合層の製造、特に互いに接着した幾つかの固定層から組み立てられている三次元物品の形態に於いて製造するために使用するのが好ましい。

カール因子は立体リトグラフ法により作られる

試験試料において、収縮によって決定される試験試料の自己支持性部分の変形を決定する。

カール因子は無変形部分の高さに対する試験試料の変形した固定部分の高さの割合である。

従って、割合1は収縮が起こっていないことを意味し、1.5までの値は収縮および変形に関して許容できる特性を表わす。

レーザー照射により硬化された物品の機械特性（生強度）及び硬化後に得られた物品の機械特性は、試験試料として長さ45.7mm及び

0.38x0.51mmの断面積を持つのリボンを用い、インストロン(Instron)1112 張力試験機で測定される。

実施例1:

39.75gのエトキシレート化ビスフェノールAジアクリレート (MW=424, SARTOMER社の製品SR-349) を40℃で40.02gのウレタンアクリレート (MW=1700, SARTOMER社の製品SR-9504)、3.25gの1,1,1-トリメチロールプロパントリアクリレート (MW=408)、12.99gの1,4-ブタン

ジオールジアクリレート (MW=198) および4gの1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトンと混合する。

得られた均質な液体混合物は30℃で1510mPa.sの粘度を持つ。

個々の層（層厚=0.305mm）から組み立てられ、HeCdレーザーで製造された三次元形成物のカール因子は1.05である。

レーザー照射によって硬化されたいわゆる生強度形成物は20N/mm²の弾性係数、2.4N/mm²の引張り強度、及び13%の破壊時伸びを持つ。

生成形物を30分間、HgランプによるUV/VIS光下で硬化した後、生強度は1500N/mm²、引張り強度は40N/mm²、及び破壊時伸びが7ないし19%である。

実施例2-7:

混合物は実施例1と同様にして、以下の表1に示された成分を混合することによって製造され、実施例1で示された条件下で加工して三次元形成物を得る。得られた成形物の物性も表1に示す。

表1:

実施例	2	3	4	5	6	7
ペンタエリスリトールテトラアクリレート (MW=352;SR-295) (g)	3.60	2.88	3.61	2.89	-	-
トリメチロールプロパントリアクリレート (MW=296;SR-351) (g)	-	-	-	-	4.06	3.25
1,4-ブタンジオールジアクリレート (MW=198;SR-213) (g)	12.15	12.97	-	-	12.17	12.99
ジエチレングリコールジアクリレート (MW=214;SR-230) (g)	-	-	13.18	14.07	-	-
ウレタンアクリレート (MW=1700;SR-9504) (g)	40.50	40.40	39.45	39.28	40.02	40.02
エトキシ化ビスフェノールAジアクリレート (MW=424;SR-349) (g)	39.75	39.75	39.75	39.75	39.75	39.75
1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン (g)	4.00	4.00	4.00	4.00	4.00	4.00
30℃の粘度 (mPa.s)	1720	1650	1870	1750	1650	1510
レーザー硬化後の機械特性						
弾性係数 (N/mm ²)	30	25	50	50	15	18
引張り強度 (N/mm ²)	3.5	3.3	7.3	7.3	2.8	2.4
破壊時の伸び (%)	14	12	15	15	12	13
カール因子	~1.0	x)	1.01	x)	~1.0	x)
UV/VIS硬化後の機械特性						
弾性係数 (N/mm ²)	1500	1500	1700	1400	1400	1400
引張り強度 (N/mm ²)	55	50	50	35	40	40
破壊時の伸び (%)	10-15	10-15	14-20	10-22	5-15	5-10

x) 測定されていない

実施例 8-13:

混合物は実施例 1 と同様にして、以下の表 2 に示された成分を混合することによって製造され、実施例 1 に示された条件下で加工して三次元形成物を得る。

得られた形成物を表 2 に示す。

表 2:

実施例	8	9	10	11	12	13
ベンクエリスリトールテトラアクリレート (MW = 352; SR-295) (g)	5.89	5.43	3.76	3.64	6.04	3.92
1,4-ブタンジオールジアクリレート (MW = 198; SR-213) (g)	9.94	9.16	12.68	12.27	10.19	6.61
エトキシ化ビスフェノール A アクリレート (MW = 424; SR-349) (g)	39.75	39.75	39.75	39.75	39.75	39.75
1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルエタン (g)	4.00	4.00	4.00	4.00	4.00	4.00
SR-9503	40.42	41.66	39.81	40.34	40.03	45.72
SR-9505						
U-782						
U-892						
PM-6162						
PM-6184						
30℃ の粘度 (mPa.s)	4600	5400	6700	3400	3000	6450
レーザ硬化後の機械特性						
弾性係数 (N/mm ²)	20	43	9	14	9	58
引張り強度 (N/mm ²)	5	6	2	4	2	8
破壊時の伸び (%)	50	33	33	38	28	43
UV/VIS 硬化後の機械特性						
弾性係数 (N/mm ²)	340	560	215	270	196	625
引張り強度 (N/mm ²)	41	55	32	32	22	57
破壊時の伸び (%)	46	16	41	37	19	15

SR-9503:SARTOMER社の製品 線状ウレタンアク

リレート; MW=2000, 21℃で

粘度=2000Pa.s

SR-9505:SARTOMER社の製品 ウレタンアクリレ

ート; MW=1250, 38℃で粘度=145

Pa.s

U-782:Morton Thiokol社の製品 ウレタンアク

リレート、Uvitane 782,

二重結合当量=2400,

49℃で粘度=800-1600Pa.s

U-892:Morton Thiokol社の製品 ウレタンアク

リレート、Uvitane 892,

二重結合当量=1800,

49℃で粘度=410Pa.s

PM-6162:Lankro社の製品 線状ウレタンアクリ

レート Photomer 6162, MW=5000

PM-6184:Lankro社の製品 三官能基性ウレタン

アクリレート Photomer 6184,

MW=1800

実施例14-25:

混合物は実施例1と同様にして、以下の表3に示された成分を混合することによって製造され、実施例1に示された条件下で加工して三次元成形物を得る。得られた形成物の物性を表3に示す。

表3:

実施例	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25
SC-961											39.47	39
SC-964	39.47	39.47	39.47	39.47								
SC-965										39.47		
SC-9504					39.47	39.47	39.47	39.47	39.47			
M-ビニルピロリドン		5	5	5		5	5	5				2
LR-8765	10.71	10.71		10.71	10.71	10.71		10.71	10.71	10.71	10.71	11
CL-959	10.36	5.36	5.36	5.36	10.36	5.36	5.36	5.36	5.36	10.36	10.36	8
SR-209			10.71				10.71					
SR-348				34.26				34.26				33
SR-349	34.26	34.26	34.26		34.26	34.26	34.26		34.26	34.26	34.26	
J-ヒドロキシクロロエチンアミン	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5
35℃の粘度 (mPa.s)	2870	2020	1040	1920	2500	1700	1040	1600	2960	2810	2810	3410
レーザ硬化後の機械特性 80mJ/cm ² の弾性係数 (N/mm ²)	75	136	3	112	57	73	1	110	187	66	18	55
引張り強度 (N/mm ²)	6	9	3	8	6	6	1	8	6	5	6	5
破壊時の伸び (%)	27	27	20	31	22	23	31	38	19	22	28	23
UV/VIS硬化後の機械特性 弾性係数 (N/mm ²)	599	657	959	673	412	596	887	571	526	501	435	826
引張り強度 (N/mm ²)	22	22	26	23	21	23	24	27	21	20	19	22
破壊時の伸び (%)	27	25	22	28	28	26	16	48	24	25	26	14

SC-961: SARTOMER 社の製品 脂肪族ウレタンジ
アクリレート ; M G = 1850,
60℃の粘度 = 81Pa.s

SC-964: SARTOMER 社の製品 脂肪族ウレタンジ
アクリレート ; M G = 1300,
60℃の粘度 = 21Pa.s

SC-965: SARTOMER 社の製品 脂肪族ウレタンジ
アクリレート ; M G = 1500,
60℃の粘度 = 12Pa.s

SC-9504: SARTOMER 社の製品 脂肪族ウレタンジ
アクリレート ; M G = 1700,
21℃の粘度 = 167Pa.s

LR-8765: BASF 社の製品 ブタンジオール ジグ
リシジルエーテルのジアクリレート
M G = 346

CL-959: SNPE 社の製品 一官能性アクリレート
M G = 185

SR-209: SARTOMER 社の製品 テトラエチレン
グリコール ジメタクリレート
M G = 330

SR-348: SARTOMER 社の製品 エトキシレート化
ビスフェノール A ジメタクリレート
M G = 452

SR-349: SARTOMER 社の製品 エトキシレート化
ビスフェノール A ジアクリレート
M G = 424

特許出願人 チバーガイギー

アクチエンゲゼルシャフト

代理人 (弁理士) 専 優美

(ほか2名)



第1頁の続き

⑤Int. Cl. 9	識別記号	庁内整理番号
G 03 F 7/027	5 1 3	7144-2H
	5 1 5	7144-2H

優先権主張 ②1990年3月23日 ③スイス(CH) ④966/90-7

⑦発明者	ポール ベルンハルド	スイス国 1700 フライブルク, ルエ マルセロ 5
⑦発明者	ベルンド クリンゲル	ドイツ連邦共和国 7854 インズリンゲン シュロス-ストラーセ 17ツエー
⑦発明者	ロルフ ヴイエセンダ ンゲル	スイス国 4056 バーゼル, ウイルヘルム リス-ストラーセ 11